УДК 665.61

# АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ 140...350 °С ТОВАРНОЙ СМЕСИ ЮРСКИХ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ ДО И ПОСЛЕ ЕЕ ГИДРООЧИСТКИ

Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко*

Томский политехнический университет
*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

*Изучено распределение низкомолекулярных азотсодержащих оснований в исходной и гидроочищенной дизельных фракциях. Показано, что в процессе гидроочистки достигается частичное удаление сильноосновных азотсодержащих соединений. В гидроочищенном продукте отсутствуют высокополярные основания и существенно ниже, чем в исходном сырье, содержание оснований с сильно экранированным атомом азота. В составе сильноосновных соединений исходной и гидрообработанной дизельных фракций установлены $C_3-C_9$-алкилхинолины и $C_2-C_4$-алкилбензохинолины. Процесс гидроочистки сопровождается увеличением доли слабо алкилированных хинолинов $C_3-C_4$ и снижением относительного количества хинолинов с более развитым алкильным замещением ($C_5-C_9$). Алкилбензохинолины подвергаются перераспределению в меньшей степени. В исходной и гидрообработанной дизельных фракциях доминируют $C_3$-бензохинолины. В составе алкилбензохинолинов обоих дистиллятов идентифицированы 2,3- и 2,4-диметил-бензо(h)хинолины и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолин. Высокая стабильность этих структур может быть связана со стерическим затруднением атома азота из-за наличия метильного заместителя в $\alpha$-положении.*

### Введение

Для получения высококачественных дизельных топлив, отвечающих современным конструкционным особенностям двигателей и экологическим требованиям, прямогонные дистилляты подвергают процессам каталитического облагораживания, главным образом, гидроочистке [1, 2]. При гидроочистке из дизельных фракций удаляются органические соединения серы и азотсодержащие гетероциклические компоненты [1–3]. Процесс деазотирования нельзя рассматривать однозначно. С одной стороны, разрушение азотистых соединений (АС) играет положительную роль, так как, аналогично сернистым компонентам, они ухудшают эксплуатационные характеристики топлив, а продукты их сгорания отравляют окружающую среду и вредят здоровью человека [1–3]. С другой стороны, присутствие азотистых оснований (АО) в углеводородных средах может способствовать стабилизации нефтепродуктов, так как известно, что они проявляют антикоррозионные и антиокислительные свойства [4–6]. Поведение отдельных АО, в частности их устойчивость к разрушению, зависит от структурных характеристик этих соединений [5]. В связи с этим представляют интерес работы, направленные на изучение изменений состава АО в процессе гидроочистки.

В статье приводятся результаты сравнительного исследования низкомолекулярных АО в исходной и гидроочищенной дизельных фракциях.

### Экспериментальная часть

Исследования выполнены на широкой фракции 140...350 °С, полученной на Каргасокской нефтеперегонной установке из товарной смеси юрских нефтей, добытых в Томской области.

Содержание азоторганических оснований ($N_{осн.}$) определяли методом неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [7].

АО экстрагировали раствором серной кислоты в разбавленной уксусной кислоте при соотношении реагентов $H_2SO_4$:$CH_3COOH$:$H_2O$=25:37,5:37,5 [8, 9]. В соответствии с методикой выделенные соединения (К – концентрат) представлены высокоароматичными сильноосновными компонентами.

Основания К разделяли на оксиде алюминия, деактивированном 3,75 об. % $H_2O$ [10]. Такой прием позволяет дифференцировать АО по хроматографической подвижности, которая согласно [11] зависит от степени экранирования электронной пары атома азота в молекулах основных АС. Элюирование осуществляли бинарными смесями растворителей, для приготовления которых использовали н-гексан ($\varepsilon^0$=0,01), четыреххлористый углерод ($\varepsilon^0$=0,18), хлороформ ($\varepsilon^0$=0,40) и этанол ($\varepsilon^0$=0,88). Объемные соотношения компонентов в подвижной фазе с заданной элюирующей силой рассчитывали по [12]. Контроль за процессом разделения вели по величине оптической плотности на спектрофотометре «Specol-21» при $\lambda$=325 нм. Получали фракции $Ф_1$, $Ф_2$ и $Ф_3$, элюируемые системами растворителей с $\varepsilon^0_{AB}$=0,05, 0,35 и 0,65 соответственно.

Индивидуальный состав АО определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе R10-10C фирмы NERMAG (Франция) с системой сбора и обработки данных Spectral-500. Разделение основных соединений проводили на кварцевой капиллярной колонке 30,0×0,32 мм с неподвижной фазой SE-54, с гелием в качестве газа-носителя. Масс-спектры получали при энергии ионизации 70 эВ. Температура ионизационной камеры – 230 °С; время развертки спектра – 0,4 с; диапазон регистрируемых масс – 33–450. Идентификацию АО осуществляли путем сравнения со спектрами, полученными на однотипных фазах [13, 14].

Гидроочистку дизельной фракции проводили на промышленном катализаторе РК-442 при температуре 390 °С, давлении 20 атм, объемной скорости потока сырья 2 ч$^{-1}$, соотношении водород/сырье 400 нм$^3$/м$^3$.

### Результаты и их обсуждение

По данным неводного потенциометрического титрования содержание $N_{осн.}$ в исходной дизельной фракции составляет 0,006 мас. %, в гидрообработанной – 0,002 мас. %. Снижение концентрации основного азота свидетельствует о частичном (на 67 %) удалении АО в условиях гидроочистки.

С помощью кислотной экстракции из исходного и гидрообработанного дистиллятов выделено, соответственно, 83,5 и 87,8 отн. % АО, табл. 1. Из этих данных следует, что основная часть АО обоих дистиллятов представлена низкомолекулярными высокоароматичными соединениями. При этом доля указанных соединений в составе оснований гидроочищенного продукта несколько выше, чем в исходной дизельной фракции.

***Таблица 1.*** *Распределение азотсодержащих оснований исходного и гидроочищенного дистиллятов по продуктам выделения и хроматографического фракционирования*

| Продукт ($\varepsilon^0_{AB}$) | Исходный дистиллят | | | Гидроочищенный дистиллят | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Выход, мас. % | Содержание $N_{осн.}$, % | | Выход, мас. % | Содержание $N_{осн.}$, % | |
| | | мас. | отн. | | мас. | отн. |
| К | 0,111 | 4,51 | 83,5 | 0,032 | 5,49 | 87,8 |
| $Ф_1$ (0,05) | 0,041 | 4,43 | 30,3 | 0,002 | 5,10 | 5,1 |
| $Ф_2$ (0,35) | 0,062 | 4,76 | 49,2 | 0,030 | 5,51 | 82,7 |
| $Ф_3$ (0,65) | 0,008 | 3,00 | 4,0 | нет | – | – |

Результаты разделения на оксиде алюминия свидетельствуют о том, что среди выделенных оснований присутствуют соединения с различной хроматографической подвижностью. Соотношение таких соединений в исходном и гидроочищенном дистиллятах не одинаково. Как следует из данных табл. 1, АО исходного дистиллята распределяются по трем хроматографическим фракциям. Большая их часть (49,2 отн. %) переходит во фракцию $Ф_2$. С наименее удерживаемыми соединениями фракции $Ф_1$ связано 30,3 отн. % основного азота. На долю наиболее полярных оснований ($Ф_3$) приходится только 4,0 отн. % АО. Соединения, выделенные из гидроочищенного дистиллята, распределяются по двум фракциям, табл. 1. В процессе гидроочистки исчезают полярные соединения $Ф_3$. Резко (до 5,1 отн. %) снижается доля основного азота, приходящегося на соединения фракции $Ф_1$. Практически все основания (82,7 отн. %) элюируются во фракцию $Ф_2$.

Снижение выхода фракции $Ф_1$ с 0,041 мас. % в исходном дистилляте до 0,002 мас. % в гидроочищенном свидетельствует о том, что составляющие ее основания исходного дистиллята, преимущественно представлены структурами, которые легко подвергаются деазотированию. Удаление сильнополярных соединений фракции $Ф_3$, вероятнее всего, связано с их сорбцией на катализаторе. В составе таких соединений могут присутствовать гибридные структуры, в частности азотсеросодержащие [9, 15], способные вступать во взаимодействие с активными центрами каталитической системы [1, 3]. Сравнительно малое изменение выхода фракции $Ф_2$ (с 0,062 до 0,030 мас. %) говорит о том, что в ее составе преобладают основания с относительно высокой устойчивостью к гидрогенизации [1, 13].

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что среди оснований фракций $Ф_2$ обоих дистиллятов присутствуют алкилхинолины и алкилбензохинолины (табл. 2, 3).

В обоих образцах алкилхинолины представлены гомологами $C_3$–$C_9$ ($m/z$=171–255) (табл. 2). Для исходного и для гидроочищенного дистиллятов отмечено повышенное содержание $C_4$–$C_6$-алкилхинолинов. Однако максимумы в их распределении различны. До гидроочистки в составе алкилхинолинов преобладают гомологи $C_6$. Во фракции $Ф_2$ гидрообработанного продукта максимальное содержание приходится на гомологи $C_4$. Кроме того, в гидроочищенном дистилляте выше, чем в исходном, относительное количество $C_3$–$C_4$- и ниже доля $C_5$–$C_9$-алкилхинолинов.

***Таблица 2.*** *Состав алкилхинолинов фракции $Ф_2$ исходного и гидроочищенного дистиллятов*

| Молекулярная масса | Брутто формула | Структура* | Содержание относительно суммы алкилхинолинов $Ф_2$ дистиллята, % | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Исходного | Гидроочищенного |
| 171 | $C_{12}H_{21}N$ | $C_3$-хинолины | 4,1 | 10,1 |
| 185 | $C_{13}H_{23}N$ | $C_4$-хинолины | 19,1 | 29,7 |
| 199 | $C_{14}H_{25}N$ | $C_5$-хинолины | 21,1 | 18,4 |
| 213 | $C_{15}H_{27}N$ | $C_6$-хинолины | 29,1 | 24,1 |
| 227 | $C_{16}H_{29}N$ | $C_7$-хинолины | 14,5 | 10,0 |
| 241 | $C_{17}H_{31}N$ | $C_8$-хинолины | 6,3 | 4,0 |
| 255 | $C_{18}H_{33}N$ | $C_9$-хинолины | 5,7 | 3,7 |

**данные [13]*

Алкилбензохинолины в обоих дистиллятах представлены (таблица 3) гомологами $C_2$–$C_4$ ($m/z$=207–235) с максимальным содержанием $C_3$-алкилбензохинолинов. Отличия между образцами заключаются в том, что в гидрообработанной фракции, по сравнению с исходной, выше доля $C_2$-алкилбензохинолинов и ниже относительное количество структур с более развитым алкильным замещением ($C_4$-алкилбензохинолинов).

На примере распределения $C_2$- и $C_3$-алкилбензохинолинов показано, что условия гидроочистки не влияют на изомерный состав АО, табл. 3. Сравнение с литературными данными [14] позволило установить, что серии $m/z$=207, 221 в обоих дистиллятах представлены только метилзамещенными бензохинолинами. В исходной и гидрообработанной дизельных фракциях определено по шесть изомеров диметилбензохинолинов и по одинадцать изомеров триметилбензохинолинов. Среди диметилбензохинолинов в обоих образцах достоверно идентифицированы 2,4- и 2,3-диметилбензо(h)хинолины, среди триметилбензохинолинов – только 2,4,6-триметилбензо(h)хинолин. Присутствие этих изомеров в исходной и гидрообработанной дизельных фракциях пра-

***Таблица 3.*** *Состав алкилбензохинолинов фракций $Ф_2$ исходного и гидроочищенного дистиллятов*

| Молекулярная масса | Брутто формула | Структура* | Содержание относительно суммы алкилхинолинов $Ф_2$ дистиллята, % | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Исходного | Гидроочищенного |
| **207** | **$C_{15}H_{13}N$** | **$C_2$–бензохинолины:** | **25,5** | **31,5** |
| | | Диметилбензохинолин | 0,9 | 1,3 |
| | | Диметилбензохинолин | 1,4 | 1,0 |
| | | Диметилбензохинолин | 3,2 | 3,6 |
| | | 2,4-диметил-бензо(h)хинолин | 11,9 | 16,4 |
| | | 2,3-диметил-бензо(h)хинолин | 7,0 | 7,7 |
| | | Диметилбензохинолин | 1,1 | 1,5 |
| **221** | **$C_{16}H_{15}N$** | **$C_3$–бензохинолины:** | **44,3** | **41,7** |
| | | Триметилбензохинолин | 0,6 | 0,4 |
| | | Триметилбензохинолин | 1,2 | 1,4 |
| | | Триметилбензохинолин | 1,1 | 1,0 |
| | | Триметилбензохинолин | 3,3 | 2,0 |
| | | Триметилбензохинолин | 6,4 | 6,3 |
| | | Триметилбензохинолин | 5,0 | 4,6 |
| | | Триметилбензохинолин | 6,6 | 5,9 |
| | | 2,4,6-триметил-бензо(h)хинолин | 7,6 | 7,8 |
| | | Триметилбензохинолин | 7,7 | 7,5 |
| | | Триметилбензохинолин | 3,7 | 3,6 |
| | | Триметилбензохинолин | 1,1 | 1,3 |
| **235** | **$C_{17}H_{17}N$** | **$C_4$–бензохинолины** | **30,2** | **26,8** |

** – данные [14]*

вомочно, так как азаарены, имеющие метильный заместитель в $\alpha$-положении к атому азота, устойчивы к гидрогенизации [13]. Среди идентифицированных изомеров доминирует 2,4-диметилбензо(h)хинолин, табл. 3. В гидрообработанном дистилляте его относительное содержание несколько выше (16,4 отн. %), чем в исходном (11,9 отн. %). Существенных различий в относительном количестве 2,3-диметилбензо(h)хинолина (7,7 и 7,0 отн. %) и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолина (7,8 и 7,6 отн. %) в дизельной фракции до и после гидроочистки не наблюдается.

#### Выводы

Показано, что в условиях гидроочистки из дистиллятной фракции 140...350 °C юрских нефтей Западной Сибири частично (на 67 %) удаляются сильноосновные азотистые соединения. В гидроочищенном продукте отсутствуют высокополярные азотистые основания и существенно ниже, чем в исходном сырье, содержание соединений с экранированным атомом азота. В составе термодинамически стабильных оснований гидрообработанного продукта идентифицированы гомологические серии алкилхинолинов ($C_3$–$C_9$, $m/z$=171–255) и алкилбензохинолинов ($C_2$–$C_4$, $m/z$=207–235). Присутствие этих же соединений установлено и в исходном дистилляте. Процесс гидроочистки сопровождается увеличением доли слабоалкилированных алкилхинолинов ($C_3$–$C_4$) и снижением относительного количества хинолинов с более развитым алкильным замещением ($C_5$–$C_9$). Алкилбензохинолины подвергаются перераспределению в меньшей степени. В исходном и гидрообработанном дистиллятах доминируют гомологи $C_3$. В составе алкилбензохинолинов обоих дистиллятов идентифицированы 2,3- и 2,4-диметил-бензо(h)хинолины и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолин. Высокая стабильность этих структур может быть связана со стерическим затруднением атома азота из-за наличия метильного заместителя в $\alpha$-положении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды (обзор) // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
2. Величкина Л.М., Восьмериков А.В. Современное состояние проблемы производства малосернистых моторных топлив в мире и пути ее решения // Химическая технология. – 2005. – № 10. – С. 7–15.
3. Schmitter J.M., Ignatiadis I., Dorbon M., Arpino P.J., Guiochon G., Toulhoat H., Huc A. Identification of Nitrogen Bases in a Coker Gas Oil and Influence of Catalytic Hidrotreatment on Their Composition // Fuel. – 1984. – V. 63. – P. 557–564.
4. Давыдов П.И., Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А. Исследование влияния азотистых оснований на термоокислительную стабильность топлив при повышенных температурах // Химия и технология топлив и масел. – 1962. – № 10. – С. 20–26.
5. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 215 с.
6. Герасимова Н.Н. Азотистые основания самотлорской нефти: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 179 с.
7. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых соединений нефти // Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных: Сб. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 141–169.
8. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д. Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 32–38.
9. Туров Ю.П., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А. Групповой состав низкомолекулярных азотистых оснований самотлорской нефти // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 39–44.
10. Сагаченко Т.А., Гришанова Л.А., Герасимова Н.Н., Лукьянов В.И., Сваровская Л.И. Биодеградация азотсодержащих соединений нефти // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 189–193.
11. Snyder L.R. Linear elution adsorption chromatography. II. Compound separability with alumina as adsorbent // J. Chromatogr. – 1961. – V. 6. – № 1. – P. 22–52.
12. Лукьянов В.И., Бейко О.А. Анализ нефтяных азотистых соединений по типам методом жидкостной адсорбционной хроматографии с линейным элюированием. // Проблемы химии нефти: Сб. науч. тр. / Под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука, 1992. – С. 56–64.
13. Ignatiadis I., Schmitter J.M., Arpino P.J. Seperation et identification par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse-spectrometrie de masse de composes azotes dune huile lourde desasphaltee // J. Chromatogr. – 1985. – V. 324. – № 1. – P. 87–111.
14. Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolisates // Org. Geochem. – 1990. – V. 16. – № 1–3. – P. 353–367.
15. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Распределение и состав азотсодержащих соединений в нефтях нижнесреднеюрских отложений Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 507–514.